

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 14 AUG 2003

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 26 131.8

Anmeldetag: 12. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Studiengesellschaft Kohle mbH,
Mülheim an der Ruhr/DE

Bezeichnung: Thermisch stabile Materialien mit hoher
spezifischer Oberfläche

IPC: C 01 G, C 01 F, C 01 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 8. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY



B

Zusammenfassung

Bei hohen Einsatztemperaturen stabile Materialien mit hohen spezifischen Oberflächen lassen sich dadurch herstellen, dass sie bei ihrer Erzeugung in einer Matrix auf eine Temperatur aufgeheizt werden, die über der späteren Einsatztemperatur liegt, z.B. Aluminiumoxid oder Zirkonoxid, deren spezifische Oberflächen auch nach längerem Tempern bei 1100°C bzw. 1000°C noch über 50 m²/g bzw. 10 m²/g betragen. Auch Trägerkatalysatoren lassen sich nach diesem Verfahren herstellen.

Thermisch stabile Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche

Die vorliegende Erfindung beschreibt thermisch stabile Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche sind von großer technischer Bedeutung in vielen Bereichen. So werden beispielsweise Aluminiumoxide und Zirkoniumoxid-basierte Materialien als Washcoats in Autoabgaskatalysatoren eingesetzt, um eine hohe Dispersion der Edelmetallkomponente zu erreichen (E.S.J. Lox, B.H. Engler, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley VCH, Weinheim 1997, 1559 ff). Auch für Chemiekatalysatoren sind hohe spezifische Oberflächen von großer Bedeutung, um eine möglichst hohe Aktivität für die katalysierte Reaktion zu gewährleisten.

So können Oxide mit spezifischen Oberflächen von etwa $100 \text{ m}^2/\text{g}$ durch Fällung oder Cofällung der entsprechenden Hydroxide aus Salzlösungen und anschließende Calcinierung erhalten werden [M. Daturi et al., J. Phys. Chem. 2000, 104, 9186; M.F.L. Johnson, J. Mooi, J. Catal. 1968, 10, 342; G.K. Chuah, et al. Micropor. Mesopor. Mater. 2000, 37, 345; M.A. Valenzuela et al., Appl. Catal. A: General 1997, 148, 315; G. Busca et al., Chem. Mater. 1992, 4 595; A. Alexandre et al., Chem. Mater. 1999, 11, 939; R. Roesky et al., Appl. Catal. A: General 1999, 176, 213; J.M. Lee et al. US 4446201 1984]. Höhere spezifische Oberflächen von $100\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$ sind erreichbar, wenn entsprechende Vorläuferphasen vor der Calcinierung durch Sol-Gel - Prozesse hergestellt werden, wobei üblicherweise Alkoxide oder andere organische Metallverbindungen eingesetzt werden [A.C. Pierre et al., Langmuir 1998, 14, 66; E. Elaouli et al., J. Catal. 1997, 166, 340; Y. Mizushima, M. Hon, J. Mater. Res. 1993, 8, 2993; K. Maeda et al. J. Chem. Soc. 1992, 88, 97; M.A. Valenzuela et al., Appl. Catal. A: General 1997, 148, 315; C. Otero Aréan et al., Mater. Lett. 1999, 39, 22; G. Busca et al., Catal. Today 1997, 33, 239-249; E. Escalona Platero et al., Res. Chem. Intermed. 1999, 25, 187]. Die Größe der spezifischen Oberflächen wird durch die Partikelgröße der entstehenden Oxide bestimmt,

wobei kleinere Partikel, bezogen auf das Gewicht der Probe, größere Oberflächen ergeben.

Allerdings verlieren die Materialien, die für die oben genannten Anwendungen eingesetzt werden, typischerweise durch Sinterprozesse oder Phasenumwandlungen ihre hohen spezifischen Oberflächen bei Hochtemperaturbehandlungen, wie sie etwa im Autoabgas bei langem Vollastbetrieb auftreten können, wodurch ihre Einsatzeigenschaften stark negativ beeinflusst werden (E.S.J. Lox, B.H. Engler, Wiley-VCH, Weinheim 1997, Handbook of Heterogeneous Catalysis, 1615). Es besteht deshalb ein Interesse, Materialien zu entwickeln, deren hohe spezifische Oberfläche auch bei hohen Temperaturen erhalten bleibt.

Bekannt sind Verfahren zur Herstellung von Oxiden hoher spezifischer Oberfläche, z.B. von ZrO_2 oder $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, bei denen die Materialien aus einem Precursor in den Poren einer Matrix, z.B. Aktivkohle oder Cellulose, erzeugt werden [M. Ozawa, M. Kimura, J. Mater. Sci. Lett. 1990, 9, 446; A.N. Shigapov et al., Appl. Catal. A, General, 2001, 210, 287]. Aluminate können auch durch thermische Behandlung von ionengetauschten Zeolithen entstehen. Durch Calcinierung Übergangsmetall-getauschter Zeolithe entstehen so Spinell-Partikel in einer silicatischen Matrix, die nach Auflösung der Matrix Oberflächen bis zu $200 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen [W. Schmidt, C. Weidenthaler, Chem. Mater. 2001, 13, 607; T. Ogushi, JP 62-265114A, 1988].

Auch Zeolithe sind in den Poren von Aktivkohlen hergestellt worden (C. Madsen, C.J.H. Jacobsen, Chem. Commun. 1999, 673) oder Aktivkohlen sind in einem komplexen Verfahren als Exotemplate unter Nutzung überkritischer Fluide zur Synthese von Nanoteilchen genutzt worden (H. Wakayama et al Chem.Mater. 2001, 13, 2392). Bei allen genannten Routen auf der Basis von Aktivkohlen oder Cellulose erfolgt die Entfernung der Matrix jedoch durch Abbrand ohne weitere Maßnahmen, wodurch die hergestellten Materialien keine besonderen thermischen Eigenschaften haben.

So entsteht das Oxid nach der Methode von Ozawa und Kimura [M. Ozawa, M. Kimura, J. Mater. Sci. Lett. 1990, 9, 446] bei der Verbrennung der Aktivkohle bei

Temperaturen, die im Bereich der späteren Einsatztemperaturen oder sogar darunter liegen. Die solcherart hergestellten Oxide sintern typischerweise bei Temperaturen, die über der Verbrennungstemperatur der Kohle liegen, wodurch ihre spezifischen Oberflächen drastisch reduziert werden. Ähnliches gilt für die Partikel, die aus Zeolith-Precursoren gebildet werden, die bei höheren Temperaturen oder längerer thermischer Behandlung bereits in der Silicatmatrix zu sehr großen Kristalliten anwachsen, wodurch ihre spezifische Oberfläche bereits bei der Bildung drastisch verringert wird [C. Weidenthaler, W. Schmidt, Chem. Mater. 2000, 12, 3811]. Die Matrix wirkt sich bei diesem Verfahren nicht begrenzend auf das Partikelwachstum aus.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Sinterung und Phasenumwandlung bei hohen Temperaturen vermieden werden können, wenn die Materialien schon bei ihrer Herstellung mit Temperaturen behandelt werden, die oberhalb der späteren Einsatztemperatur liegen. Die thermische Vorbehandlung erfolgt auch hierbei in einer Matrix, in der die Partikel des Materials, das hergestellt werden soll, so eingeschlossen sind, dass ein Sintern verhindert wird. Eine solche Matrix kann z. B. Aktivkohle sein, in deren Poren ein Precursor, z. B. für ein Oxid, eingeschlossen wird.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Materialien wird zunächst eine thermische Vorbehandlung unter Schutzgas bei sehr hohen Temperaturen, deutlich (50°C, besser 100°C oder mehr) über der späteren Einsatztemperatur der Materialien, vorgenommen, um einen vorzeitigen Abbrand der Aktivkohle-Matrix zu vermeiden. Durch die sehr hohen Temperaturen während der Behandlung werden die in der Matrix erzeugten Materialien passiviert, auch können die endgültig thermodynamisch stabilen Phasen erzeugt werden. Nach der thermischen Vorbehandlung kann die Aktivkohle bei niedrigeren Temperaturen unter einer reaktiven Gasatmosphäre, z. B. in Gegenwart von Sauerstoff, abgebrannt werden, worauf das gewünschte Material zurückbleibt. Die Beschreibung dieser Verfahrensweise soll das Vorgehen nur beispielhaft erläutern und in keiner Weise einschränken. Es können auch andere Matrices als Aktivkohle verwendet werden oder andere Verfahren zur Matrixentfernung außer der Calcinierung. Um geordnete thermisch stabile Oxide herzustellen, können z.

wie CMK-1 oder geordnete Kieselgele, wie SBA-15 oder MCM-48 eingesetzt werden. Der Fachmann ist in der Lage, hier eine entsprechende Verfahrens- und Materialauswahl zu treffen.

Bei den Materialien handelt es sich vorzugsweise um Oxide mit hohen Schmelzpunkten, z. B. über 1500°C . Als Oxide kommen Oxide der Elemente Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Si, Mg, Ca, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, U, Th und der Lanthanide oder Mischungen davon in Frage. Damit lässt sich beispielsweise γ -Aluminiumoxid herstellen, das auch nach thermischer Behandlung über einen Zeitraum von 3 h bei 1100°C in Gegenwart von Luft eine spezifische Oberfläche von mindestens $50\text{ m}^2/\text{g}$ aufweist. (Siehe Beispiel 3: $86\text{ m}^2/\text{g}$) Referenzbeispiele belegen, dass die mit herkömmlichen Verfahren, d. h. ohne Hochtemperaturbehandlung, erzielbaren Oberflächen deutlich kleiner sind.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde eine Aktivkohle mit konzentrierter Aluminiumnitrat-Lösung imprägniert und die Probe dann auf 1300°C unter Argon geheizt. Alternativ können auch andere Schutzgase verwendet werden, wie etwa andere Edelgase. Die Verwendung von Stickstoff kann im Falle des Aluminiumoxids zur Bildung von Aluminiumnitrid führen, bei anderen Oxiden ist Stickstoff als Schutzgas jedoch verwendbar. Der Fachmann ist in der Lage eine entsprechende Auswahl zu treffen. Das Komposit aus Kohle und dem Zersetzungsprodukt des Aluminiumnitrats zeigte in einem Röntgenbeugungsexperiment ausschließlich sehr breite Reflexe, die überraschenderweise nicht α -Aluminiumoxid zugeordnet werden können, das normalerweise bei Temperaturen über 1100°C entsteht, sondern γ -Aluminiumoxid. Das Aluminiumoxid, das nach dem Abbrand der Kohle bei 500°C und anschließender Temperung für 45 Minuten bei 600°C zurückbleibt, hat eine spezifische Oberfläche von $198\text{ m}^2/\text{g}$. Nach Temperung bei 1200°C für 4 h entsteht eine Mischung aus α - und γ -Aluminiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche von $14\text{ m}^2/\text{g}$. Eine Pyrolyse der mit Aluminiumnitrat imprägnierten Kohle bei 1300°C unter Luftzutritt führt dagegen direkt zu α -Aluminiumoxid mit einer Oberfläche von $1.8\text{ m}^2/\text{g}$. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist hierdurch klar erkennbar.

Als Beispiel für Materialien, die aus Mischungen von Oxiden bestehen, wurde das Verfahren auf die Mischung von $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ angewandt, mit überwiegendem ZrO_2 -Anteil. Es zeigte sich, dass so erhaltene Mischungen nach 3-stündigem Tempern bei 1000°C unter Luft noch eine spezifische Oberfläche von mehr als $10 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen. (Beispiele 10-12)

Durch geeignete Wahl der Precursors sind auch ternäre Oxide, wie MgAl_2O_4 mit hoher spezifischer Oberfläche und extremer thermischer Stabilität zugänglich. Auch hier sind nach 1 h Tempern bei 750°C an Luft noch Oberflächen von über $150 \text{ m}^2/\text{g}$ erreichbar. (Beispiele 7-9)

Ein MgAl_2O_4 -Spinell wurde durch Imprägnierung von Aktivkohle mit entsprechend konzentrierten Vorläuferlösungen und Temperung der Kohle bei 800°C unter Schutzgas hergestellt. Nach Abbrand der Kohle bei 500°C hatte der Spinell eine spezifische Oberfläche von $209 \text{ m}^2/\text{g}$, nach Temperung bei 750°C für 1h betrug die spezifische Oberfläche noch $158 \text{ m}^2/\text{g}$.

Das Verfahren ist darüber hinaus geeignet, direkt Trägerkatalysatoren mit einer Metallkomponente und einem oxidischen Träger zu erzeugen. Wenn eine geeignete Metallkomponente mit in die Probe eingebracht wird, so liegt diese nach der Temperung in Form von kleinen Metallpartikeln in hoher Dispersion auf dem oxidischen Trägermaterial vor, wobei die Mehrheit der Partikel unter 20 nm groß ist. Es sind jedoch auch Trägerkatalysatoren herstellbar, bei denen die Mehrheit der Metallpartikel kleiner als 5 nm oder sogar kleiner als 2 nm ist. Ein beispielhafter Trägerkatalysator wurde folgendermaßen hergestellt: (Siehe Beispiele 16-18) Eine mit Aluminiumvorläufer und Iridium (III) acetylacetonat imprägnierte Probe wurde zunächst unter Schutzgas auf 1100°C geheizt. Nach Abbrand der Kohle in Luft bei 500°C verblieb ein blau-graues Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von $323 \text{ m}^2/\text{g}$. Im Röntgendiffraktogramm waren breite Reflexe von gamma-Aluminiumoxid und IrO_2 erkennbar. Im Transmissionselektronenmikroskop waren Partikel von Iridium und Iridiumoxid in einer Größe von etwa 1 nm über die gesamte Aluminiumoxidmatrix dispergiert zu sehen, neben wenigen großen Partikeln mit einer Größe von etwa 50 nm .

Beispiele

Diese Beispiele sollen das Verfahren nur erläutern und in keiner Weise einschränken. Der Fachmann ist in der Lage, durch geeignete Auswahl von Vorläuferverbindungen, Matrices und Behandlungsbedingungen auch andere Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche und hoher thermischer Stabilität herzustellen.

Beispiel 1: Imprägnierung der Kohle mit Aluminiumnitrat

58,87g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden in 28,95g dest. Wasser gelöst. 24 ml dieser Lösung wurden mit 6,0g eines im Vakuum entwässerten Aktivkohle-Pulvers (Fluka 05120) versetzt und 10 min mit einem Magnetrührkern gerührt. Anschließend wurde der Ansatz im Vakuum abgenutscht und der Filterkuchen mechanisch ausgepreßt und 1h bei 80°C im Umluftofen getrocknet. Auswaage: 17,4 g

Beispiel 2: Aluminiumoxide nach Calcinierung bei 800°C unter Schutzgas

4,2g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 1 wurden in ein Quarzschiffchen gefüllt und in ein Quarzrohr eingebracht. Das Quarzrohr wurde mit Argon gespült und mit einer Aufheizrate von 4°C/min unter ständigem Argonstrom in einem Rohrofen auf 800°C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlung des Quarzrohres auf Raumtemperatur wurde das Material mit Luft in Kontakt gebracht und ausgewogen.

Auswaage: 1,31g eines schwarzen Pulvers

Pyrolyse der Kohlematrix: 1,13g des schwarzen Pulvers wurden in einen offenen Quarztiegel gefüllt und in einem Muffelofen unter Luftkontakt 2 Stunden bei 500°C pyrolysiert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 0,29g eines nahezu weißen Pulvers

XRD: gamma-Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: 356m²/g

0,14g des bei 500 °C pyrolysierten Materials wurde in einen offenen Quarztiegel gefüllt und in einem Muffelofen unter Luftkontakt 15 Stunden bei 1100°C getempert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 0,14g eines weißen Pulvers)

XRD: gamma Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: $61\text{m}^2/\text{g}$

Beispiel 3: Aluminiumoxide nach Calcinierung bei 1100°C unter Schutzgas

4,45g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 1 wurden - wie in Beispiel 2 beschrieben - für 30 min bei 1100°C unter Argon calciniert.

Auswaage: 1,32g eines schwarzen Pulvers

1,11g des schwarzen Pulvers wurden 3h bei 500°C unter Luftkontakt im Muffelofen pyrolysiert.

Auswaage: 0,28g eines hellbeigen Pulvers XRD: gamma-Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: $323\text{m}^2/\text{g}$

0,16g des hellbeigen Pulvers wurden 1h bei 800°C unter Luftkontakt getempert.

Auswaage: 0,16g

XRD: gamma-Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: $241\text{m}^2/\text{g}$

0,10g des hellbeigen, bei 500°C pyrolysierten Pulvers wurden 3h bei 1100°C unter Luftkontakt getempert.

Auswaage: 0,09g weißes Pulver

XRD: gamma-Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: $86\text{m}^2/\text{g}$

Beispiel 4: Referenzversuch 1

2,95g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 1 wurden in einen Quarztiegel gefüllt und 30min bei 1100°C unter Luftkontakt calciniert (Aufheizrate $4^\circ\text{C}/\text{min}$).

Auswaage: 0,22g weißes Pulver

XRD: gamma-Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: $39\text{m}^2/\text{g}$

0,15g des weißen Pulvers wurden 3h bei 1100°C unter Luftkontakt getempert.

Auswaage: 0,15g weißes Pulver

XRD: alpha- und gamma-Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: $38\text{m}^2/\text{g}$

Beispiel 5: Referenzversuch 2

1,5ml der unter Beispiel 1 beschriebenen wässrigen Aluminiumnitrat-Lsg. wurde 30min bei 1100°C unter Luftkontakt calciniert (ohne Aktivkohle !) – Aufheizrate 4°C/min –

Auswaage: 0,19g eines weißen Pulvers

XRD: alpha-Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: 1,2m²/g

Beispiel 5: Aluminiumoxide nach Calcinierung bei 1300°C unter Schutzgas

131mg der imprägnierten Kohle aus Beispiel 1 wurden unter Argon in einer Thermal Analysis Cell der Fa. Netsch 2 Stunden bei 1300°C gehalten (Aufheizrate 4°C/min).

Pyrolyse der Kohlematrix: 3h bei 500°C und 45 min bei 650°C im Muffelofen unter Luftkontakt.

Auswaage: 0,03g eines weißen Pulvers

XRD: gamma-Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: 198m²/g

Ca.20 mg des weißen Pulvers wurden 4h bei 1200°C unter Luftkontakt getempert.

Auswaage: 18mg weißes Pulver

XRD: gamma- und alpha-Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: 14m²/g

Beispiel 6: Referenzversuch 3

1,56g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 1 wurden in einen Quarztiegel gefüllt und in einem Hochtemperatur-Muffelofen 2h unter Luftkontakt bei 1300°C calciniert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 0,18g weißes Pulver

XRD: alpha-Aluminiumoxid

BET-Oberfläche: 1,8 m²/g

Beispiel 7: Imprägnierung einer Kohle mit Magnesiumnitrat und Aluminiumnitrat

10,0g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 29,26g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden in 13,3g dest. Wasser zu einer farblosen Lösung aufgelöst.

14ml dieser Lösung wurden mit 4,05g eines im Vakuum entwässerten Aktivkohle-Pulvers (Fluka 05120) versetzt, 10 min bei RT gerührt, im Vakuum abgenutscht und der Filterkuchen mechanisch ausgepresst. Die imprägnierte Kohle wurde 30 min bei 80°C im Umluftofen getrocknet.

Auswaage: 9,8g eines schwarzen Pulvers

Beispiel 8: MgAl_2O_4 nach Calcinierung bei 800°C unter Schutzgas

2,30g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 7 wurden - wie in Beispiel 2 beschrieben - 1h bei 800°C unter Argon im Rohrofen calciniert.

Auswaage: 0,86g schwarzes Pulver

Pyrolyse der Kohlematrix: 0,79g des schwarzen Pulvers wurden 2h bei 500°C im Muffelofen unter Luftkontakt pyrolysiert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 0,25g eines hellbeige-farbenen Pulvers

BET-Oberfläche: 209m²/g

0,15g des hellbeigen Pulvers wurden 1h bei 750°C unter Luftkontakt im Muffelofen getempert.

Auswaage: 0,15g weißes Pulver

XRD: breite Spinell-Reflexe

BET-Oberfläche: 158m²/g

Beispiel 9: Referenzversuch 4

1,81g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 7 wurden im Muffelofen unter Luftkontakt 1h bei 800°C calciniert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 0,20g weißes Pulver

XRD: breite Spinell-Reflexe

BET-Oberfläche: 103m²/g

Beispiel 10: Imprägnierung einer Kohle mit Zirconylnitrat und Cernitrat

20ml einer 35 Gew.-%igen $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in verd. HNO_3 (Aldrich) wurden mit 12,5ml einer 1,5 molaren $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung (Alfa Aesar) (Molverhältnis $\text{Zr} : \text{Ce} = 70 : 30$) gemischt. 10ml dieser Mischung wurden mit 2,40g einer im Vakuum entwässerten Aktivkohle (Fluka 05120) versetzt, 10 min bei RT gerührt, im Vakuum abgenutscht, mechanisch ausgepreßt und 1h bei 80°C im Umluftofen getrocknet.

Auswaage: 4,5g eines schwarzen Pulvers

Beispiel 11: $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ nach Calcinierung bei 1100°C unter Schutzgas

2,6g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 10 wurden unter Schutzgas im Rohröfen - wie in Beispiel 2 beschrieben - 30min bei 1100°C calciniert (Aufheizrate $4^\circ\text{C}/\text{min}$).

Auswaage: 1,47g schwarzes Pulver

Pyrolyse der Kohlematrix: 1,19g des schwarzen Pulvers wurden im Muffelofen unter Luftkontakt 2h bei 500°C pyrolysiert (Aufheizrate $4^\circ\text{C}/\text{min}$).

Auswaage: 0,47g hellgelbes Pulver

XRD: tetragonales Zirkoniumoxid, breite Reflexe

BET-Oberfläche: $149\text{m}^2/\text{g}$

0,18g des hellgelben Pulvers wurden im Muffelofen unter Luftkontakt 3h bei 1000°C getempert (Aufheizrate $4^\circ\text{C}/\text{min}$)

Auswaage: 0,17g hellgelbes Pulver

XRD: tetragonales Zirkoniumoxid

BET-Oberfläche: $14,5\text{m}^2/\text{g}$

Beispiel 12: Referenzversuch 5

1,40g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 10 wurde im Muffelofen unter Luftkontakt 30min bei 1100°C calciniert (Aufheizrate $4^\circ\text{C}/\text{min}$).

Auswaage: 0,26g hellgelbes Pulver

XRD: tetragonales Zirkoniumoxid, evtl. $\text{Zr}_x\text{Ce}_y\text{O}_2$

BET-Oberfläche: $2,7\text{m}^2/\text{g}$

Beispiel 13: Imprägnierung einer Kohle mit Chromnitrat

20,5g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) wurden in 10g dest. Wasser zu einer tiefblauen Lösung gelöst. 6,0ml der Lösung wurden mit 1,67g einer im Vakuum entwässerten Aktivkohle (Fluka 05120) versetzt und 20min bei RT gerührt. Anschließend wurde der Ansatz im Vakuum abgenutscht, der Filterkuchen mechanisch ausgepreßt und 1h bei 80°C im Umluftofen getrocknet.

Beispiel 14: Cr_2O_3 durch Calcinierung bei 450°C unter Argon

Die unter Beispiel 13 imprägnierte Kohle wurde in ein Quarzschiffchen überführt und in einem Rohrofen calciniert und die Kohlematrix pyrolysiert. Dazu wurde das Material unter Argon auf 450°C erhitzt (Aufheizrate 3°C/min) und 30 min unter ständigem Argonstrom calciniert. Anschließend wurde bei konstanter Ofentemperatur durch Einleiten eines Argon-Luft-Gemisches die Kohlematrix verbrannt. Durch Einstellen des Luftanteils lag die Probertemperatur während des 1-stündigen Pyrolyseverlaufs bei max. 500°C.

Auswaage: 0,52g grünes Pulver (Probe war bei erstem Luftkontakt pyrophor.)

XRD: Cr_2O_3 (Eskolaite)

BET-Oberfläche: 156m²/g

Beispiel 15: Referenzversuch 6

Eine mit $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ imprägnierte Kohle (Vorbereitung wie in Beispiel 13 beschrieben, 1,61g Aktivkohle+ 6ml Chrom(III)-nitrat-Lösung) wurde im Muffelofen unter Luftkontakt in einer offenen Porzellanschale 1h bei 450°C calciniert.

Auswaage: 0,51g graugrünes Pulver

BET-Oberfläche: 70m²/g

Beispiel 16: Imprägnierung einer Kohle mit Aluminiumnitrat und Iridium(III)-acetylacetonat

2,70g der mit $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ imprägnierten Kohle aus Beispiel 1 wurden mit einer Lösung von 30mg Iridium(III)-acetylacetonat (Aldrich) in 1,5ml Tetrahydrofuran versetzt, intensiv verrührt und leicht gemörsert.

Auswaage: 3,5g schwarzes Pulver

Beispiel 17: Ir/Al₂O₃ durch Calcinierung bei 1100°C unter Schutzgas

1,69g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 16 wurden unter Argon im Rohrfen
- wie in Beispiel 2 beschrieben - 30 min bei 1100°C calciniert (Aufheizrate
4°C/min).

Auswaage: 0,76g eines schwarzen Pulvers

Pyrolyse der Kohlematrix: 0,69g des schwarzen Pulvers wurden im Muffelofen
unter Luftkontakt 2h bei 500°C pyrolysiert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 0,19g blau-graues Pulver

XRD: gamma-Al₂O₃ und breite IrO₂-Reflexe

BET-Oberfläche: 323m²/g

TEM-Analyse: gleichmäßige Verteilung von IrO₂ – Partikeln der Größe 1 bis
1,5nm in der gesamten Probe, daneben befinden sich auf der Oberfläche bis ca.
50nm große IrO₂-Partikel

80mg des blau-grauen Pulvers wurden 3h bei 1000°C (Aufheizrate 4°C/min) im
Muffelofen unter Luftkontakt getempert.

Auswaage: 70mg blau-graues Pulver

BET-Oberfläche: 151m²/g

Beispiel 18: Referenzversuch 7

1,69g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 16 wurden im Muffelofen unter
Luftkontakt 30min bei 1100°C calciniert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 0,19g hell-graugrünes Pulver

XRD: gamma-Aluminiumoxid und scharfe Ir + IrO₂ – Reflexe

BET-Oberfläche: 92m²/g

TEM: ca. 20 bis 500nm große Ir / IrO₂ – Partikel, keine Partikel im 1 bis 1,5nm-
Bereich

0,08mg des hell-graugrünen Pulvers wurden 3h bei 1000°C im Muffelofen unter
Luftkontakt getempert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 0,08g hellgraues Pulver

XRD: scharfe IrO₂-Reflexe

BET-Oberfläche: 95m²/g

Beispiel 19: Imprägnierung einer Kohle mit Zirconylnitrat

11,0 g einer im Vakuum entwässerten Aktivkohle (Fluka 05120) wurden mit 18 ml einer ~35 Gew.-%igen $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in verd. Salpetersäure (Aldrich) versetzt, intensiv verrührt und leicht gemörsert. Das erhaltene Material wurde 20h bei Raumtemperatur getrocknet.

Beispiel 20: Zirkon(IV)-oxid nach Calcinierung bei 1100°C unter Schutzgas

18,2 g der imprägnierten Kohle aus Beispiel 19 wurden, wie in Beispiel 2 beschrieben, 30 min bei 1100°C unter Argon im Rohrfen calciniert. Anschließend wurde das verbliebene schwarze Pulver 1 h bei 650°C unter Luftkontakt im Muffelofen pyrolysiert (Aufheizrate 4°C/min).

Auswaage: 3,5 g eines schwach beigerosa-farbenen Pulvers

XRD: ZrO_2 -Reflexe

BET-Oberfläche: 110 m²/g

Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Materials mit bei hoher Einsatztemperatur hoher spezifischer Oberfläche, wobei das Material, eingebettet in eine Matrix, durch thermische Vorbehandlung erzeugt und die Matrix anschließend entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Vorbehandlung ein Aufheizen auf eine Temperatur umfasst, die über der Einsatztemperatur liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Größe der hergestellten Materialpartikel durch die Matrix nach oben begrenzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Aufheiztemperatur mehr als 100 °C über der Einsatztemperatur liegt.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Matrix aus Kohlenstoff besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die thermische Vorbehandlung unter Schutzgas erfolgt und die Kohlenstoffmatrix nach der thermischen Vorbehandlung bei niedrigerer Temperatur durch eine reaktive Gasatmosphäre entfernt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die reaktive Gasatmosphäre Sauerstoff enthält.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1-6, wobei es sich beim Material um Oxid handelt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Oxid einen Schmelzpunkt oberhalb von 1500°C besitzt.

9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei es sich beim Oxid um ein Oxid der Elemente Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Si, Mg, Ca, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, U, Th oder der Lanthanide oder um eine Mischung solcher Oxide handelt.
10. Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche, hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 1 – 9.
11. ZrO_2 und Oxidmischungen mit einem molaren Anteil an ZrO_2 über 50%, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 – 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie nach thermischer Behandlung in Luft bei 1000°C über einen Zeitraum von 3h noch eine spezifische Oberfläche von mindestens $10 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen.
12. Aluminiumoxid, dadurch gekennzeichnet, dass es nach thermischer Behandlung in Luft bei 1100°C über einen Zeitraum von 3 h noch eine spezifische Oberfläche von mindestens $50 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
13. MgAl_2O_4 , dadurch gekennzeichnet, dass es nach thermischer Behandlung an Luft bei 750°C über 1h noch eine spezifische Oberfläche von mindesten $50 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
14. Trägerkatalysatoren nach Anspruch 10, die eine oxidische Komponente und eine Metallkomponente enthalten, wobei die Partikel der Metallkomponente in der Mehrheit Größen unter 20 nm aufweisen und die Metallkomponente gegebenenfalls noch durch einen Reduktionsschritt aus oxidischen Partikeln der entsprechenden Größen erhalten werden kann.
15. Trägerkatalysatoren nach Anspruch 14, wobei die Partikel der Metallkomponente in der Mehrheit Größen unter 5 nm aufweisen.
16. Trägerkatalysatoren nach Anspruch 15, wobei die Partikel der Metallkomponente in der Mehrheit Größen unter 2 nm aufweisen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.